

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08057319 A**

(43) Date of publication of application: **05.03.96**

(51) Int. Cl

**B01J 23/92**  
**B01J 23/28**  
**B01J 23/30**  
**B01J 23/34**  
**B01J 23/652**  
**B01J 23/88**  
**B01J 27/057**  
**B01J 38/60**  
**C07C253/24**  
**C07C255/08**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **08199581**

(22) Date of filing: **24.08.94**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(72) Inventor: **USHIKUBO TAKASHI**  
**SAWAKI ITARU**  
**OSHIMA KAZUNORI**  
**OGOSHI TORU**

**(54) METHOD FOR ACTIVATING METAL OXIDE CATALYST**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To further enhance the activity of a metal oxide catalyst contg. Mo and/or V for a vapor phase catalytic oxidation reaction of hydrocarbon through a simple operation by subjecting the catalyst to acid treatment.

**CONSTITUTION:** A metal oxide catalyst contg. Mo and/or V for a vapor phase catalytic oxidation reaction of hydrocarbon is subjected to acid treatment. The atomic

ratio of Mo to V in the metal oxide is preferably 0.1-2. The acid treatment is carried out by immersing the catalyst in an about 0.1-50wt.% aq. soln. of an inorg. or org. acid at room temp. to 90°C. After the acid treatment, the catalyst is separated from the acid soln. by a method such as filtration or centrifugal separation. The separated catalyst is usually washed with water in some degree, dried and used as a catalyst. The dried catalyst may be heated at about 100-700°C if necessary before use.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

23

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-57319

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/92	Z			
23/28	Z			
23/30	Z			
23/34	Z			

B 0 1 J 23/ 64 1 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-199561	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)8月24日	(72) 発明者	牛窪 孝 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	沢木 至 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	大島 一典 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物触媒の活性化方法

(57) 【要約】

【構成】 炭化水素の気相接触酸化反応用のモリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒を、酸処理することを特徴とする金属酸化物触媒の活性化方法。

【効果】 工業原料として有用なアクリロニトリル、アクリル酸、無水マレイン等を高収率で製造することができる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素の気相接触酸化反応用のモリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒を、酸処理することを特徴とする金属酸化物触媒の活性化方法。

【請求項2】 モリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒が、モリブデン及び／又はバナジウムの化合物を含む水溶液又はスラリーを乾燥し、焼成して得たものであることを特徴とする請求項1の金属酸化物触媒の活性化方法。

【請求項3】 有機酸で酸処理することを特徴とする請求項1又は2に記載の金属酸化物触媒の活性化方法。

【請求項4】 金属酸化物触媒が下記の実験式(1)で表されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の金属酸化物触媒の活性化方法。

【化1】  $Mo_a V_b X_n O_c$  (1)

(式(1)において、XはTe, Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In及びCeの中から選ばれた1つ又はそれ以上の元素を表し、

$a=1$ とすると、

$b=0.01\sim1.0$

$x=0\sim2.0$

であり、また、nは他の元素の酸化状態により決定される。)

【請求項5】 金属酸化物触媒が下記の実験式(2)で表されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の金属酸化物触媒の活性化方法。

【化2】  $Mo_a V_b Te_c Y_n O_d$  (2)

(式(2)において、YはNb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In及びCeの中から選ばれた1つ又はそれ以上の元素を表し、

$a=1$ とすると、

$b=0.01\sim1.0$

$c=0.01\sim1.0$

$y=0.01\sim1.0$

であり、また、nは他の元素の酸化状態により決定される。)

【請求項6】 金属酸化物触媒が、アンモニアの存在下、プロパンより気相接触酸化反応によりアクリロニトリルを製造するための触媒であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の金属酸化物触媒の活性化方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素の気相接触酸化反応用のモリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒の活性化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 モリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒は、特に炭化水素の気相接触酸化反応による各種の有機化合物の製造、特に、炭化水素の部分酸化反応によるアクリル酸、無水マレイン酸等の含酸素有機化合物、又は、炭化水素とアンモニアの接触酸化反応によるアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリルを製造するために工業的に重要なものである。

【0003】 モリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒の報告例は多数知られている。例えば、炭化水素のアルカンとアンモニアの接触酸化反応によるニトリル製造用でモリブデンを必須元素として含む触媒だけでも、Mo-Bi-P系触媒(特開昭48-16887号)、V-Sb-W系酸化物とMo-Bi-Ce-W系酸化物を機械的に混合して得た触媒(特開昭64-38051号)、Mo-Ag-Bi-V系触媒(特開平3-58961号)、Mo-V-Sn-Bi-P系触媒(特開平4-247060号)、Mo-Cr-Te系触媒(米国特許5171876号)、MoとMn、Coなどの元素からなる複合金属酸化物触媒(特開平5-194347号)、Mo-V-Te系触媒(特開平2-257号、特開平5-148212号、特開平5-208136号)、Mo-Cr-Bi系触媒(特願平4-265192号、特願平5-305361号)、Mo-Te系触媒(特願平5-309345号)などが例示される。

【0004】 また、バナジウムを必須成分として含むがモリブデンは必須成分でない触媒として、V-Sb系触媒(特開昭47-33783号、特公昭50-23016号、特開平1-268668号、特開平2-180637号)、V-Sb-U-Ni系触媒(特公昭47-14371号)、V-Sb-W-P系触媒(特開平2-95439号)、V-W-Te系触媒(特願平5-18918号)などが例示される。

【0005】 かかる金属酸化物の調製方法としては、主に、次の2つの方法があげられる。第1の方法は、金属酸化物の構成元素を含む水もしくは有機溶媒の溶液又はスラリーを調製後に乾燥するか、もしくは溶液のpHを調整して固形物を沈殿させる方法、あるいは、溶液又はスラリーを加熱反応させて目的とする金属酸化物を合成した後で固形物を回収する方法を実施し、更に一般には得られた固形物を焼成して触媒とする方法である。

【0006】 第2の方法は、金属酸化物の構成金属元素の酸化物を所定量ずつ粉碎・混合し、高温に保持して固相反応により調製する方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 触媒の活性はその組成に大きく依存する。しかしながら、触媒の組成を最適化して本質的には優れた触媒活性が期待できるにもかかわらず、その調製方法などにより十分な触媒活性が発現できない場合が非常に多い。特に、上記のような複合金属

3

酸化物からなる触媒においては、その調製操作が煩雑であり、微妙な調製条件の変更によって、期待される触媒活性が再現性よく得られないという問題がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を考慮しつつ、モリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒の製造方法について検討を継続した結果、金属酸化物触媒を酸処理することにより触媒が活性化され、特に炭化水素の選択的な気相接触酸化反応において優れた性能を示すことを見だし、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、炭化水素の気相接触酸化反応用のモリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒を、酸処理することの特徴とする金属酸化物触媒の活性化方法に存する。以下、本発明を詳細に説明する。本発明で活性化できる触媒は、前述のようなモリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒であれば特に限定されないが、好ましくはモリブデンとバナジウムの両者を必須元素として含有する金属酸化物触媒である。金属酸化物中のモリブデン原子とバナジウム原子との原子比 ( $V/Mo$ ) は、通常 0.01~1.0、好ましくは 0.1~2 である。該金属酸化物は、通常は触媒としての性能を高めるために種々の任意金属成分を含有し、その組成は以下の実験式 (1) で表される。

【0010】

【化3】  $Mo_x V_y X_n O_z$  (1)

(式 (1) において、X は Te, Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In 及び Ce の中から選ばれた 1 つ又はそれ以上の元素を表し、

$a=1$  とするとき、

$b=0.01 \sim 1.0$

$x=0 \sim 2.0$

であり、また、n は他の元素の酸化状態により決定される。)

【0011】また、上記の金属酸化物触媒においては、モリブデン、バナジウムに加えてテルルを必須成分として含む触媒が特に好ましい。このモリブデン-バナジウム-テルル系触媒は、炭化水素の中でも反応性の低いアルカンの部分酸化反応においても優れた触媒活性を有し、気相接触酸化反応の条件を適宜選択することにより、アクリロニトリル等のニトリル類の製造 (特開平 2-257 号、特開平 5-148212 号、特開平 5-208136 号)、アクリル酸等の  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類の製造 (特開平 5-12616 号、特開平 5-153651 号) あるいは無水マレイン酸等の無水不飽和カルボン酸類の製造 (特開平 5-17560 号) 等の種々の反応に利用が可能であり、かつ、本発明における酸処理による活性化の効果が特に顕著である。かかるモリ

4

ブデン-バナジウム-テルル系金属酸化物の組成は以下の実験式 (2) で表される。

【0012】

【化4】  $Mo_x V_y Te_z Y_n O_z$  (2)

(式 (2) において、Y は Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Sb, Bi, B, In 及び Ce の中から選ばれた 1 つ又はそれ以上の元素を表し、

$a=1$  とするとき、

$b=0.01 \sim 1.0$ 、好ましくは  $0.1 \sim 0.6$ 、

$c=0.01 \sim 1.0$ 、好ましくは  $0.05 \sim 0.4$ 、

$y=0.01 \sim 1.0$ 、好ましくは  $0.1 \sim 0.6$ 、

であり、また、n は他の元素の酸化状態により決定される。)

【0013】上記式 (1) (2) の金属酸化物は単独でも触媒として使用できるが、Si, Al, Zr, Ti, アルカリ土類金属酸化物の 1 種以上の酸化物を担体成分とした混合物を触媒として使用してもよく、例えば担体成分を 1~90 重量% 程度含んだ混合物の状態では本発明の酸処理を実施してもよい。

【0014】金属酸化物の原料としては、モリブデン、バナジウム、その他の任意金属成分のカルボン酸塩、カルボン酸アンモニウム塩、ハロゲン化アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物、水素酸、アセチルアセトナート、アルコキシド、ハロゲン化物等を使用することができる。金属酸化物の調製方法は、特に限定はなく、前述のように金属酸化物の原料水もしくは有機溶媒の溶液又はスラリーより調製する方法と、金属酸化物の原料を混合して高温固相反応により調製する方法の主に 2 つがある。しかしながら、より活性に優れた触媒を得るという点では前者の方法、特にモリブデン及び／又はバナジウムの化合物を含む水溶液又はスラリーを調製後、乾燥し、焼成する方法が好ましい。

【0015】本発明は、以上のモリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒を、酸処理して金属酸化物触媒を更に活性化することを特徴とする。この酸処理を行う金属酸化物触媒としては、上記のような方法で新たに調製した金属酸化物を対象とするほか、既に反応で使用して触媒活性の低下した金属酸化物も対象とされる。

【0016】酸処理の方法としては、金属酸化物触媒を酸溶液に接触処理する。例えば、金属酸化物触媒を、無機酸又は有機酸の通常 0.1~50 重量% 程度の水溶液中に、室温~90℃ で浸漬処理する。なお、場合によっては酸処理を行なう際に、金属酸化物触媒を粉碎処理しておいてもよい。酸処理に使用される無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などが有効である。また、有機酸として、炭素数 1~12 程度の脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸が例示されるが、特にシュウ酸、クエン酸、酒石酸、マロン酸、コハク酸、マレイン

酸などの脂肪族多塩基酸が有効である。これらの酸は単独でもあるいは複数種を任意に混合して使用してもよい。

【0017】この酸処理により触媒が更に活性化される理由の詳細は明らかではないが、酸処理により触媒の表面あるいは内部の化学的な状態が変化したり、あるいは、反応にとって好ましくない副反応の原因となる成分を溶解除去したり、また、表面積のような物理的性質が改善されたり、あるいは、反応の活性、選択性に有利な表面が現われることなどによると推定される。

【0018】酸処理した後は、酸溶液から、金属酸化物触媒を濾過又は遠心分離などの方法で分離する。そして、通常は水で金属酸化物触媒をある程度洗浄し、次いで、乾燥してから、触媒として使用する。また、必要に応じて、100～700℃程度の範囲で加熱処理を行ってから触媒として使用してもよい。以上の方法で活性化されたモリブデン及び／又はバナジウムを含有する金属酸化物触媒は、炭化水素の気相接触酸化反応による有機化合物の製造に利用される。本発明における炭化水素の気相接触酸化反応とは、炭化水素を酸素と気相接触反応させるものであるが、酸素のほかにアンモニアや水蒸気などを反応系に存在させるような反応も含まれ、含酸素有機化合物、脱水素化有機化合物、ニトリル類などの各種の有機化合物の製造に適用される。そして、本発明での活性化触媒の使用条件は、各触媒系において既に公知の反応条件と同じ条件にすればよく、活性化されていない触媒を使用した場合と比較して、目的とする生成物をより高選択率、高収率で得ることができる。

【0019】反応原料の炭化水素としては、炭素数3～8程度のアルカン又はアルケン、炭素数6～12程度の芳香族炭化水素などが挙げられる。その反応例としては、アルケン又はアルカンとアンモニアとの気相接触酸化反応によるニトリルの製造（例えば、プロピレン又はプロパンとアンモニアからのアクリロニトリルの製造、イソブテン又はイソブタンとアンモニアからのアクリロニトリルの製造）アルカン又はアルケンの部分酸化反応による不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸の製造（例えば、プロパン又はプロピレンからのアクロレイン、アクリル酸の製造、イソブタン又はイソブテンからのメタクロレイン、メタクリル酸の製造）、飽和カルボン酸の酸化脱水素反応（例えば、イソ酪酸からメタクリル酸の製造）、炭化水素の酸化脱水素反応（例えば、ブテンからのブタジエンの製造）、各種炭化水素の部分酸化反応による酸無水物の製造（例えば、ナフタレン又はキシレンからの無水フタル酸の製造、ブタン又はブテンからの無水マレイン酸の製造）などがある。

【0020】更に、本発明の活性化方法で特に顕著な効果を有する前述の式（2）で示されるモリブデン-バナジウム-テルル系触媒における炭化水素の気相接触酸化反応の条件をについて述べる。該触媒は、他の気相接触

酸化反応用の金属酸化物触媒と比較して、通常500℃以下の比較的低温下においてもアルカンの部分酸化活性が高いという特性を有する。該触媒を用いた気相接触酸化反応においては、反応温度が300～500℃、好ましくは350～450℃程度であり、気相反応におけるガス空間速度SVが100～10000hr<sup>-1</sup>、好ましくは300～6000hr<sup>-1</sup>の範囲であり、反応は通常大気圧下で実施できるが、低度の加圧下または減圧下でもよい。また、空間速度と酸素分圧を調整するための希釈ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを用いることができる。反応方式は固定床、流動層等のいずれも採用できるが、発熱反応であるため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。

【0021】このモリブデン-バナジウム-テルル系触媒は、アルカンとアンモニアとの気相接触酸化反応によるニトリルの製造、特にプロパンからのアクリロニトリルの製造に有効である。この反応において、反応系に供給する酸素の割合が生成するアクリロニトリルの選択率に関して重要であり、酸素はプロパンに対して特に0.2～4モル倍量の範囲で高いアクリロニトリル選択率を示す。また、反応に供与するアンモニアの割合は、プロパンに対して特に0.5～3モル倍量の範囲が好適である。

【0022】同じモリブデン-バナジウム-テルル系触媒を用い、プロパンの気相接触酸化反応を行うことにより高収率でアクリル酸を得ることができる。反応原料ガスとしてはプロパンと酸素含有ガスを使用するが、更に、水蒸気を用いるのが好ましく、水蒸気によりアクリル酸の選択性を更に向上させることができる。原料ガスのモル分率としては、好ましくは（プロパン）：（酸素）：（水蒸気）＝1：（1～5）：（5～40）である。

【0023】

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例におけるプロパン転化率（%）、アクリロニトリル選択率（%）、アクリロニトリル収率（%）は、各々以下の式で示される。

【0024】

【数1】プロパンの転化率（%）＝（消費プロパンのモル数／供給プロパンのモル数）×100

アクリロニトリルの選択率（%）＝（生成アクリロニトリルのモル数／消費プロパンのモル数）×100

アクリロニトリルの収率（%）＝（生成アクリロニトリルのモル数／供給プロパンのモル数）×100

【0025】比較例1

実験式Mo<sub>0.1</sub>Vo<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.18</sub>O<sub>8</sub>とSiO<sub>2</sub>の混合物（重量比70：30）をを次のように調製した。温水22.7Lに、パラモリブデン酸アンモニウム塩5.5

7

2 kg、メタバナジン酸アンモニウム塩1.10 kg、テルル酸1.65 kgを溶解し、均一な水溶液を調製した。更に、シリカ含量が20重量%のシリカゾル15 kgおよびニオブの濃度が0.659 mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液8.55 kgを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを約120 ml/分の速度で噴霧乾燥機に供給し、加熱された空気を供給しつつ水分を除去し、乾燥した。この時、噴霧乾燥機を中心部分の温度は約160℃であった。この乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、

窒素気流中600℃で2時間焼成した。  
 【0026】以上のように調製された金属酸化物0.7 gを反応器に充填し、反応温度410℃、空間速度SVを880 hr<sup>-1</sup>に固定して、プロパン：アンモニア：空気=1：1.2：15のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 【0027】実施例1

10重量%シュウ酸水溶液100 gを50℃に加温し、ここに比較例1で調製したMo<sub>0.1</sub>V<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.18</sub>O<sub>n</sub>とSiO<sub>2</sub>の混合物(重量比70：30)10 g添加し、攪拌を行いながら、50℃に1.5時間保持した。室温まで放冷した後、該液から固体を濾過分離した。この固体を別の容器に移し、脱イオン水100 mlを加え、室温で5分間攪拌を行い、濾過を行った。更に、この洗浄操作を3回繰り返した。室温で乾燥した後、窒素気流中、600℃で2時間焼成した。以上の処理を行った金属酸化物を用いて、比較例1と同様条件でプロパンとアンモニアを気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 【0028】比較例2

実験式Mo<sub>0.1</sub>V<sub>0.24</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.12</sub>O<sub>n</sub>とSiO<sub>2</sub>の混合物(重量比50：50)を次のように調製した。温水301.9 mlに、パラモリブデン酸アンモニウム塩80.8 g、メタバナジン酸アンモニウム塩128.6 g、テルル酸241.9 gを溶解し、均一な水溶液を調製した。更に、シリカ含量が20wt%のシリカゾル5000 g、およびニオブの濃度が0.435 mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液1268 gを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを約120 ml/分の速度で噴霧乾燥機に供給し、加熱された空気を供給しつつ水分を除去し、乾燥した。この時、噴霧乾燥機を中心部分の温度は約160℃であった。

【0029】この乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。以上のように調製された金属酸化物1.0 gを反応器に充填し、反応温度410℃、空間速度SVを440 hr<sup>-1</sup>に固定して、プロパン：アンモニア：空気=1：1.2：15のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 【0030】実施例2

8

5重量%シュウ酸水溶液100 gを50℃に加温し、ここに比較例2で調製したMo<sub>0.1</sub>V<sub>0.24</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.12</sub>O<sub>n</sub>とSiO<sub>2</sub>の混合物(重量比50：50)10 g添加し、攪拌を行いながら、50℃に1.5時間保持した。室温まで放冷した後、該液から固体を濾過分離した。この固体を別の容器に移し、脱イオン水100 mlを加え、室温で5分間攪拌し、濾過を行った。更に、この洗浄操作を3回繰り返した。室温で乾燥した後、窒素気流中、600℃で2時間焼成した。以上の処理を行った金属酸化物を用いて、比較例1と同様の条件でプロパンとアンモニアを気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 【0031】実施例3

実施例2と同様にシュウ酸水溶液による処理を行なったが、処理、乾燥の後の窒素気流中での焼成を行なうことなしに、実施例2と同様の条件で、プロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 実施例4

実施例2のシュウ酸水溶液の温度を80℃とした以外は実施例2と同様の処理を行い、実施例2と同様の条件でプロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 【0032】実施例5

5重量%クエン酸水溶液100 gを70℃に加温し、ここに比較例2で調製した金属酸化物10 g添加し、攪拌を行いながら、70℃に1.5時間保持した。室温まで放冷した後、該液から固体を濾過分離した。この固体を別の容器に移し、脱イオン水100 mlを加え、室温で5分間攪拌し、濾過を行った。更に、この洗浄操作を3回繰り返した。室温で乾燥した後、窒素気流中、600℃で2時間焼成した。以上の処理を行った金属酸化物を用いて、実施例2と同様の条件でプロパンとアンモニアを気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 【0033】実施例6

5重量%酒石酸水溶液100 gに、比較例2で調製した金属酸化物10 gを添加し、攪拌を行いながら、室温で20時間保持した。室温まで放冷した後、該液から固体を濾過分離した。この固体を別の容器に移し、脱イオン水100 mlを加え、室温で5分間攪拌し、濾過を行った。更に、この洗浄操作を3回繰り返した。室温で乾燥した後、窒素気流中、600℃で2時間焼成した。以上の処理を行った金属酸化物を用いて、実施例2と同様の条件でプロパンとアンモニアを気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

#### 実施例7

実施例5の5重量%クエン酸水溶液の代わりに5重量%塩酸水溶液を使用した以外は実施例5と同様の処理を行い、実施例5と同様の条件でプロパンとアンモニアとの

気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

【0034】実施例8

実施例5の5重量%クエン酸水溶液の代わりに5重量%リン酸水溶液を使用した以外は実施例5と同様の処理を行い、実施例5と同様の条件でプロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

比較例3

実施例2の5重量%シュウ酸水溶液の代わりに温水100gを使用した以外は実施例2と同様の処理を行い、実施例2と同様の条件でプロパンとアンモニアとの気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

【0035】比較例4

実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_6$ と $\text{SiO}_2$ の混合物(重量比50:50)を次のように調製した。温水16.3Lに、パラモリブデン酸アンモニウム塩3.94kg、メタバナジン酸アンモニウム塩0.784kg、テルル酸1.18kgを溶解し、均一な水溶液を調製した。更に、シリカ含量が20wt%のシリカゾル25kg、およびニオブの濃度が0.435mol/kgのシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液6.16kgを混合し、スラリーを調製した。このスラリーを約120ml/分の速度で噴霧乾燥機に供給し、加熱された空気を供給しつつ水分を除去し、乾燥した。この時、噴霧乾燥機\*

表-1

	プロパン 転化率 (%)	アクリロニトリル 選択率 (%)	アクリロニトリル 収率 (%)
比較例1	74.8	55.5	41.5
実施例1	86.3	62.7	54.2
比較例2	56.7	30.1	17.1
実施例2	88.6	55.0	48.8
実施例3	89.2	57.8	51.5
実施例4	98.0	49.7	48.7
実施例5	75.2	57.2	43.0
実施例6	90.3	51.8	46.8
実施例7	77.8	50.8	39.5
実施例8	73.1	55.6	40.7
比較例3	72.1	45.5	32.8
実施例9	94.7	55.2	52.3
比較例4	54.1	39.5	21.4

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、炭化水素の気相接触酸化反応に有効な金属酸化物触媒をより活性化することができる。

\*の中心部分の温度は約160℃であった。

【0036】この乾燥物をアンモニア臭がなくなるまで約300℃で加熱処理した後、窒素気流中600℃で2時間焼成した。以上のように調製された金属酸化物1.0gを反応器に充填し、反応温度410℃、空間速度SVを440hr<sup>-1</sup>に固定して、プロパン:アンモニア:空気=1:1.2:15のモル比でガスを供給し気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

【0037】実施例9

5重量%シュウ酸水溶液100gを65℃に加温し、ここに比較例4で調製した $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_6$ と $\text{SiO}_2$ の混合物(重量比50:50)10g添加し、撹拌を行いながら、65℃に1.5時間保持した。室温まで放冷した後、該液から固体を濾過分離した。この固体を別の容器に移し、脱イオン水100mlを加え、室温で5分間撹拌し、濾過を行った。更に、この洗浄操作を3回繰り返した。室温で乾燥した後、窒素気流中、600℃で2時間焼成した。以上の処理を行った金属酸化物を用いて、比較例4と同様の条件でプロパンとアンモニアを気相接触酸化反応を行った。反応結果を表-1に示す。

【0038】

【表1】

できるので、工業原料として有用なアクリロニトリル、アクリル酸、無水マレイン等を高収率で製造することができる。



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/652				
23/88		Z		
27/057		Z		
38/60				
C 0 7 C 253/24				
255/08		9357-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

(72)発明者 大越 徹

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三  
菱化成株式会社総合研究所内